



文章栏目：水污染防治

DOI 10.12030/j.cjee.201903042

中图分类号 X703

文献标识码 A

杨树润, 张世熔, 冯灿, 等. 4 种镧改性海藻粉末对养殖废水中磷的去除[J]. 环境工程学报, 2019, 13(10): 2357-2368.

YANG Shurun, ZHANG Shirong, FENG Can, et al. Phosphorus removal from aquaculture wastewater by four types of lanthanum-modified seaweeds powder[J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2019, 13(10): 2357-2368.

4 种镧改性海藻粉末对养殖废水中磷的去除

杨树润, 张世熔*, 冯灿, 王贵胤, 钟钦梅, 潘小梅

四川农业大学环境学院, 成都 611130

第一作者: 杨树润 (1996—), 女, 硕士研究生。研究方向: 水体氮磷污染修复。E-mail: 2543869690@qq.com

*通信作者: 张世熔 (1963—), 男, 博士, 教授。研究方向: 退化及污染土地修复。E-mail: rsz01@163.com

摘 要 为了解决使用矿物材料除磷产生大量沉积物的问题和实现磷的资源化利用, 研究了镧改性的海带 (La-LJ)、石莼 (La-UL)、红藻 (La-RP) 和浒苔 (La-EP) 干化粉末材料对模拟废水和养猪废水中磷的吸附特征。在模拟废水中, 随吸附剂用量的增加, 4 种镧改性的海藻对模拟废水中磷的吸附量均呈指数下降; 随初始 pH 的升高, La-EP 和 La-UL 对磷的吸附量增加, 而 La-LJ 和 La-RP 对磷的吸附量减少。动力学吸附过程和等温吸附过程分别用准二级动力学模型和 Freundlich 模型拟合更适合。4 种镧改性海藻对磷的最大吸附量为 $8.94 \sim 11.25 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$, 相比于改性前, La-LJ、La-UL、La-RP 和 La-EP 对磷的吸附量分别增加了 24、38、66 和 25 倍。在养猪废水中, 经 4 种镧改性海藻吸附处理后, 废水含磷浓度降低到 $2.5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 以下, 能实现达标排放。因此, 镧改性的 4 种海藻是养猪废水吸附除磷的可行材料。

关键词 水处理; 磷去除; 吸附; 海藻; 镧改性

近年来, 随着我国畜禽养殖业的快速发展, 养殖废水的不合理排放带来了严重的面源污染^[1]。与此同时, 养殖废水中磷污染问题也受到了极大关注。一方面, 磷是养殖废水中的主要污染物, 当排放浓度达到 $0.02 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, 便可引起水体富营养化^[2]; 另一方面, 磷矿是一种不可再生资源, 对农业生产和磷化学工业具有重要意义^[3]。因此, 采用高效经济的畜禽养殖废水处理技术使其中的磷元素得以去除的同时实现资源化利用具有重要的现实意义。

目前, 常用的除磷技术包括化学沉淀法、生物除磷法、离子交换法以及吸附法^[4]。吸附法由于操作简单、成本低廉, 尤其是在低磷酸盐浓度条件下吸附效率高, 已越来越受到重视^[5]。传统的磷吸附剂, 如活性炭^[6]、海泡石^[7]和沸石^[8]等, 由于处理成本较高, 容易产生二次污染或除磷能力有限等问题, 在工程化应用中受到限制^[9]。在过去的 10 年中, 以果皮、木屑和作物秸秆等天然材料及废弃物材料为基础的生物质吸附剂受到了极大的关注^[10]。

生物质材料由于易获取且无二次污染而被认为是一种经济有效且环境友好的吸附剂^[11]。其中, 海藻能够提供一系列的官能团, 包括氨基、羟基、羧基、硫酸盐和咪唑等^[12], 且作为富营养化的产物, 来源广泛, 成本低廉。因此, 它们可能是一类潜在的生物质吸附材料。但纯海藻类生物质存在导电性差、表面积小、孔隙率低、pH 敏感性低等缺点^[13], 降低了其应用价值。因此, 改性是提高其吸附性的必要措施。

收稿日期: 2019-03-06; 录用日期: 2019-06-14

基金项目: 四川省重点研发项目 (19ZDYF2427); 四川省环境保护科技项目计划 (2018HB30)

镧是一种相对便宜和环境负效应较低的稀土元素^[14],能与磷形成稳定沉淀(溶解性产物磷酸镧, $pK=26.16$)^[15]。因此,将镧加载在载体上吸附废水中的磷是一种经济有效的方法。目前,已有研究者采用镧改性膨润土^[16]、沸石^[17]以及粉煤灰^[18]等以增加材料的吸附性能,但采用镧改性海藻等生物质材料用于废水中磷吸附剂的研究还鲜见报道。改性海藻吸附磷酸盐后可直接用作肥料,实现磷元素的资源化再利用,可有效降低吸附工艺产生废物的后续处理费用和对环境的影响。

本研究拟采用镧改性4种海藻作为养殖废水除磷吸附剂,通过SEM和FT-IR等表征手段观察镧改性前、后海藻的表面特征和官能团变化,并探讨在模拟废水中不同吸附剂用量、pH对吸附性能的影响,观察其等温吸附及动力学吸附过程的特点;通过在养猪废水中进行验证,为养殖废水中磷的科学去除和资源化利用提供参考。

1 材料和方法

1.1 实验材料

本研究采用海带(LJ)、石莼(UL)、红藻(RP)和浒苔(EP)4种海藻作吸附废水中磷的基础材料。实验用海藻均购自青岛海兴源生物科技有限公司。海藻经自来水清洗2次后,再用去离子水润洗5次,然后将其置于60℃烘箱中干燥24h,粉碎研磨,过60目筛后,贮存于聚乙烯瓶中备用。

实验用试剂包括氯化镧($\text{LaCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$)、氢氧化钠、磷酸二氢钾、钼酸铵、酒石酸锑氧钾、抗坏血酸等,均为分析纯,购自上海国药集团化学药品有限公司。

在制备模拟废水时,称取一定量的 KH_2PO_4 溶解于去离子水中,浓度为 $25\text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 。实验用养猪废水取自四川省某养殖基地,该废水磷酸根浓度为 $16.83\text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$,pH为8.32,氨氮浓度为 $498.65\text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

1.2 镧改性海藻的制备

准确称取粉末状的LJ、UL、RP和EP各10g,放于150mL烧杯中,与质量分数为1%的氯化镧溶液以1:10的固液质量比混合;于磁力加热搅拌器上,30℃恒温搅拌9h,调节pH至9,再继续搅拌3h,离心分离;用去离子水反复冲洗至上清液为中性,于60℃烘箱干燥24h,粉碎后,过60目筛保存备用。改性后的4种海藻经强酸(HNO_3 、 HClO_4 、HF)消解至澄清,上清液于 $0.45\text{ }\mu\text{m}$ 微孔滤膜过滤,稀释一定倍数后,用ICP发射光谱仪(ICP, Optima 8000, PerkinElmer, 美国)测定其镧元素负载量。经测定,La-LJ、La-RP、La-UL和La-EP中镧的负载量分别为2.02%、1.83%、1.79%和1.46%。

1.3 材料表征

4种海藻经镧改性前后的表面形貌用扫描电子显微镜(SEM, Hitachi S4800, 日本日立)观察,样品先进行真空喷金,再进行SEM测试。特征官能团采用傅里叶红外光谱仪(FT-IR, Nicolet S10, Thermo Scientific, 美国)测定。结构分析采用X射线衍射仪(XRD, D8 ADVANCE, 布鲁克公司, 德国)测定,用MDI Jade 6.0进行数据分析。

1.4 模拟废水吸附实验

称取一定质量的吸附材料于100mL锥形瓶中,加入50mL一定浓度的模拟废液,在25℃的振荡器中以 $120\text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 的频率振荡。反应一段时间后,以 $3\,500\text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 的频率离心5min,离心后的上清液经 $0.45\text{ }\mu\text{m}$ 微孔滤膜过滤,稀释一定倍数后,用钼锑抗分光光度法测定上清液中磷酸根的浓度。实验中磷酸根的吸附量按照式(1)进行计算。

$$Q_e = \frac{(C_0 - C_e)V}{m} \quad (1)$$

式中: Q_e 为平衡吸附量, $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$; C_0 和 C_e 为溶液在吸附前后的磷酸根浓度, $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$; V 为加入废液的体积, L; m 为加入吸附剂的质量, g。

1) 吸附剂用量实验。各吸附剂用量分别为 0.02、0.05、0.1、0.15、0.2 和 0.25 g, 模拟废液 pH 为 6, 浓度为 $25 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 吸附时间为 2 h。

2) 初始 pH 实验。各吸附剂用量均为 0.1 g, 用 $0.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 NaOH 或 HCl 溶液将模拟废液 pH 调为 3、4、5、6、7 和 8, 浓度为 $25 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 吸附时间为 2 h。

3) 动力学实验。各吸附剂用量均为 0.1 g, 模拟废液 pH 为 6, 浓度为 $25 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 吸附时间分别为 30、60、90、120、150、180、360 和 540 min。采用准二级动力学模型 (式 (2))、粒子内扩散模型 (式 (3)) 和 Elovich 模型 (式 (4)) 拟合吸附数据, 探究吸附动力学过程。

$$q_t = \frac{k_2 q_e^2 t}{1 + k_2 q_e t} \quad (2)$$

$$q_t = k_{ip} \sqrt{t} + c \quad (3)$$

$$q_t = \left(\frac{1}{\beta_s} \right) \ln(1 + \alpha_s \beta_s t) \quad (4)$$

式中: q_t 为 t 时刻镧改性的 4 种海藻对磷的吸附量, $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$; q_e 为平衡时的吸附量, $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$; k_2 为准二级吸附速率常数, $\text{g} \cdot (\text{mg} \cdot \text{min})^{-1}$; k_{ip} 为粒子内扩散速率常数, $\text{g} \cdot (\text{mg} \cdot \text{min}^{1/2})^{-1}$; c 为边界层厚度, $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$; α_s 为初始吸附速率, $\text{mg} \cdot (\text{g} \cdot \text{min})^{-1}$; β_s 为任意一次实验的解吸常数, $\text{g} \cdot \text{mg}^{-1}$ 。

4) 等温吸附实验。各吸附剂用量均为 0.1 g, 模拟废液 pH 为 6, 浓度分别为 10、20、40、60、80 和 $100 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 吸附时间为 2 h。用 Langmuir (式 (5)) 和 Freundlich (式 (6)) 模型拟合实验数据。

$$q_e = \frac{q_m k_a c_e}{1 + k_a c_e} \quad (5)$$

$$q_e = k_f c_e^{1/n} \quad (6)$$

式中: q_e 为平衡时的吸附量, $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$; q_m 为理论最大吸附量, $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$; k_a 为 Langmuir 模型常数, $\text{L} \cdot \text{mg}^{-1}$; c_e 为吸附平衡浓度, $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$; k_f 为 Freundlich 方程常数; n 为常数, $1/n$ 表示吸附强度大小。

1.5 养猪废水磷吸附实验

称取 4 种镧改性的海藻各 0.1 g 于 100 mL 锥形瓶, 加入经滤膜过滤且 pH 调为 6 的养猪废水 50 mL (磷酸根浓度 $16.83 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$), 在 $25 \text{ }^\circ\text{C}$ 的振荡器中, 以 $120 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 的转速振荡, 反应 9 h 后, 再以 $3500 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 的转速离心 5 min, 离心后的上清液经 $0.45 \text{ } \mu\text{m}$ 微孔滤膜过滤, 稀释一定倍数后, 用钼锑抗分光光度法测定上清液中磷酸根的浓度。

1.6 数据处理

用 SPSS Version 19.0 (SPSS Inc., 芝加哥, 伊利诺斯州) 统计软件进行数据统计分析。采用单因素方差分析 (One-Way ANOVA), 每种镧改性海藻在不同吸附剂用量和初始 pH 条件下, 对磷吸附量的差异性以及在同一吸附剂用量或初始 pH 条件下 4 种镧改性海藻对磷吸附量的差异性进行检验, 采用 L-S-D 法分析比较平均值, 当 $P < 0.05$ 时被认为具有显著差异。

2 结果与讨论

2.1 样品表征

1) SEM 微观形貌。经镧改性后, 4 种海藻干化粉末的微观表面均变得粗糙且不规则, 表明镧已经成功附着在海藻表面 (图 1)。EP 在未改性前呈表面光滑的不规则体, 改性后, 其表面粗糙, 有大量小颗粒附着, 结构出现坍塌, 并产生大量孔道, 为磷的附着提供了大量的有效吸附位点。UL 和 RP 在未改性前, 表面结构均较为致密, 整体呈块状结构。经改性后, UL 表面变为粗糙的片状结构且形成了很多较小的空隙结构, La-RP 呈凹凸状, 褶皱区域增加。LJ 在改性前, 相较于其他 3 种材料, 粗糙多孔的特点最突出, 经改性后, La-LJ 呈层状表面结构, 有较大孔道。

2) FT-IR。4 种海藻未改性前, 特征吸收峰大致相似 (见图 2)。在 3422 cm^{-1} 处, 4 种海藻均有

较宽谱峰,由—OH 伸缩振动产生^[19];在 2974 cm^{-1} 处的吸收峰是由烷基对碳氢的拉伸振动所产生的^[19], 1655 cm^{-1} 处的吸收峰为海带中游离水 H—O—H 键的弯曲振动峰^[20], 1059 cm^{-1} 处的吸收峰归属于 C—OH 伸缩振动吸收峰^[21]。

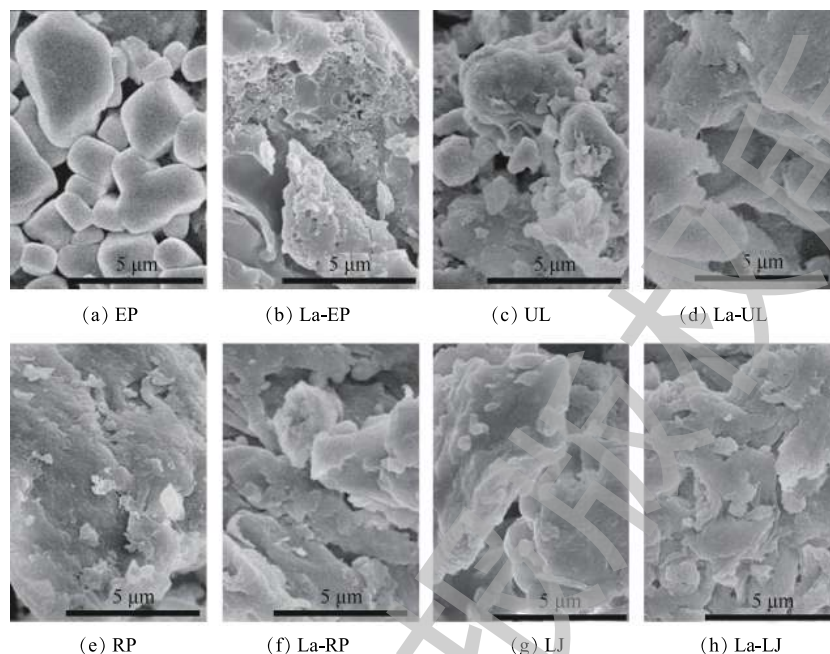


图1 镧改性前后4种海藻SEM图谱

Fig. 1 SEM images of four types of seaweeds before and after lanthanum modification

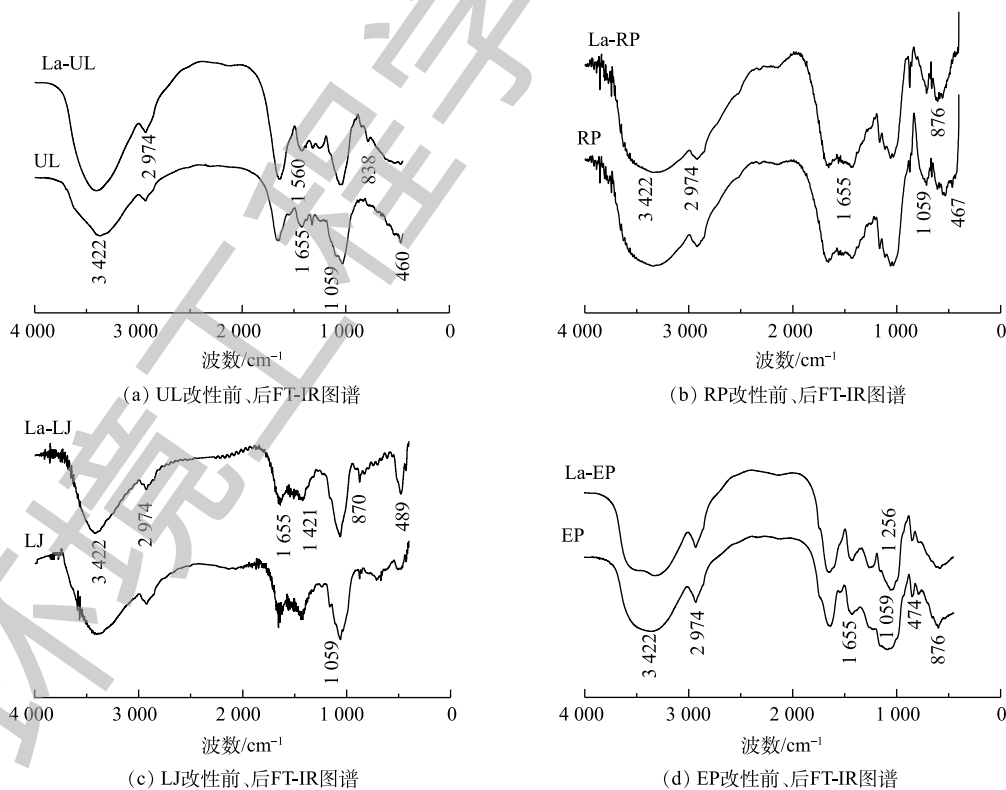


图2 镧改性4种海藻前后FT-IR图谱

Fig. 2 FT-IR spectra of four types of seaweeds before and after lanthanum modification

经镧改性后, 4 种海藻在位于 $3\,442\text{ cm}^{-1}$ 和 $1\,059\text{ cm}^{-1}$ 处的特征吸收峰均一定程度地变弱或变窄。 $3\,422\text{ cm}^{-1}$ 处羟基的红外吸收峰减弱的原因可能是由于镧覆盖了部分表面羟基基团, 导致海藻表面羟基总量下降, 且由于 —OH 部分被 OH^- 取代, 使振动峰变窄^[3]; $1\,059\text{ cm}^{-1}$ 处 C—OH 吸收峰的减弱是因为镧的负载形成了 C—O—La 配位键, 从而削弱了 C—OH 振动峰^[21]。此外, La-EP 在 $1\,256\text{ cm}^{-1}$ 处有新的特征吸收峰, 这可能是 C—H 弯曲振动峰所形成的, 而镧改性使其生成 C—La 键^[15]。La-UL、La-RP、La-LJ 和 La-EP 分别在 460 、 467 、 489 和 474 cm^{-1} 处产生新的特征吸收峰或特征吸收峰有变宽趋势, 这是由于 La—O 键的形成所导致的^[22], 表明经过改性处理, 镧已成功附着在几种海藻的表面。

3) XRD。镧改性前后 4 种海藻的 XRD 图谱均出现较明显的变化(图 3)。未改性前 LJ 和 UL 的主要晶相为方解石和石英, EP 的主要晶相为方解石、白云母和石英, RP 的主要晶相为 NaCl 和 CaSO_4 。经改性后, 镧主要以氧化物的形式存在于海藻表面。LJ、UL 和 EP 主要在 13.82° 、 25.44° 、 29.07° 和 47.15° 出现 La_2O_3 的衍射峰, 表明镧已经成功负载于海藻表面。但 RP 经改性后特征衍射峰消失, 呈现非晶态的衍射特征。这可能是由于镧改性使其晶型发生了改变, RP 由晶态转变成了非晶态而未显示出特征衍射峰。

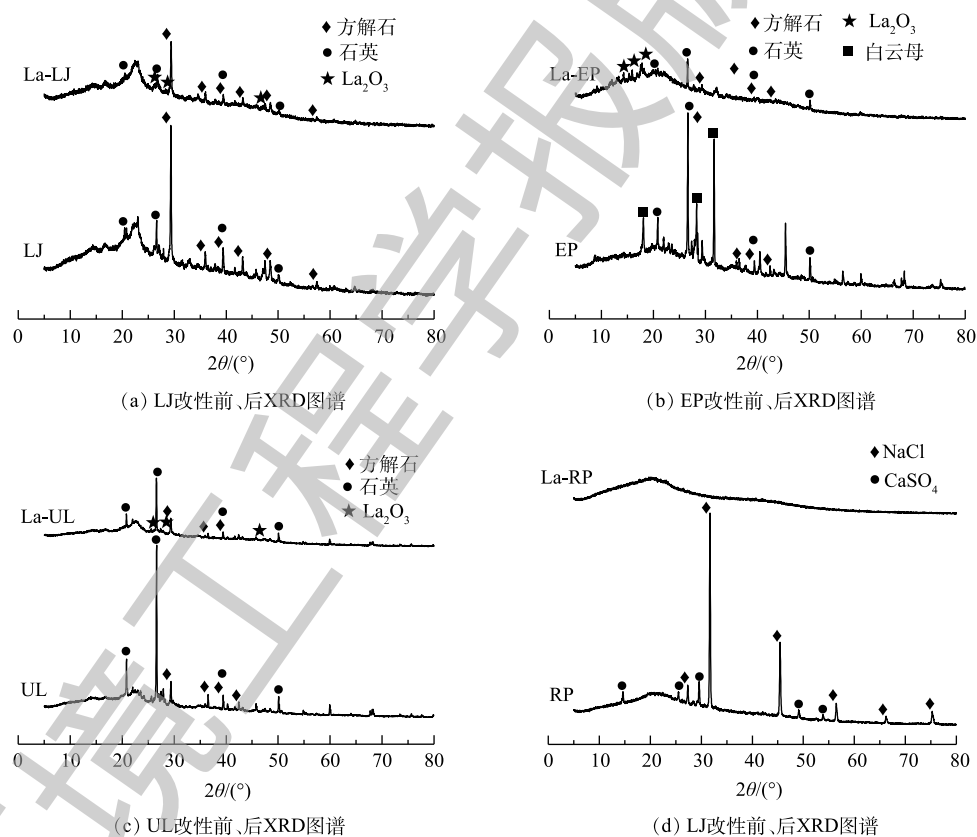


图 3 镧改性 4 种海藻前后 XRD 图谱

Fig. 3 XRD patterns of four types of seaweeds before and after lanthanum modification

2.2 改性海藻在模拟废水中对磷的去除性能

1) 吸附剂用量对吸附效果的影响。吸附剂的投加量是一个既影响处理效果又影响处理成本的重要技术参数^[20]。在本研究中, 当吸附剂用量从 0.02 g 增加到 0.25 g 时, 4 种镧改性海藻对磷的吸附率随吸附剂用量的增加而呈指数趋势 (La-LJ、La-UL、La-RP 和 La-EP 的拟合度分别为 0.953 、

0.974、0.977 和 0.972) 升高 (图 4(a), $P<0.05$)。这是由于在吸附初期, 吸附面积增大, 吸附位点增加使吸附率不断增加, 但随着吸附的进行, 吸附位点逐渐达到饱和, 吸附率趋于稳定。而 4 种镧改性海藻对磷的吸附量则呈指数趋势减少 (图 4(b))。这可能是由于 4 种材料的吸附点位未达到吸附饱和和状态。当吸附剂用量为 0.02 g 时, 4 种镧改性海藻单位质量吸附剂的吸附量均为最高, La-LJ、La-UL、La-RP 和 La-EP 分别为 10.85、9.44、9.99 和 8.81 $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ 。在 4 种材料中, La-LJ 的吸附量显著高于其余 3 种材料 ($P<0.05$), La-EP 显著低于其余 3 种材料 ($P<0.05$)。当吸附剂用量增加至 0.25 g 时, 4 种镧改性的海藻对磷的吸附率均达到了 90% 以上, La-EP 对磷的吸附率甚至达到了 99%。

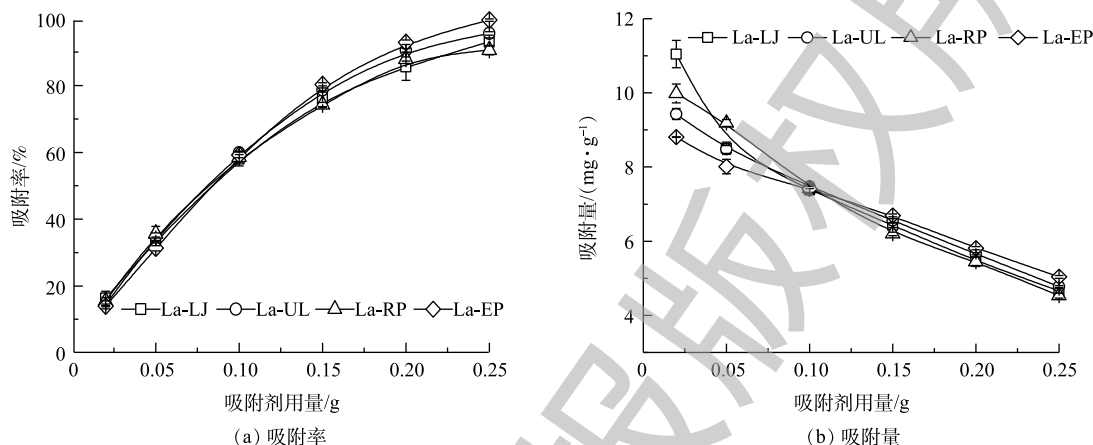
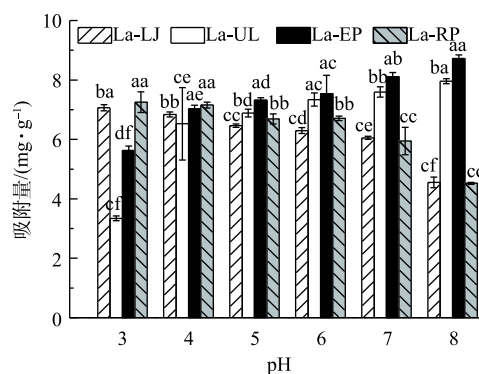


图 4 吸附剂投加量对 4 种镧改性海藻去除模拟废水中磷的吸附量和吸附率的影响

Fig. 4 Effects of dosage on adsorption capacities and rates of phosphorous in simulation wastewater with the four types of La-seaweeds

在本研究中, 磷的吸附量和吸附率随 4 种镧改性海藻用量的增加所呈现的变化趋势, 与镧负载的聚乙烯醇/海藻酸钠水凝胶珠从废水中吸附磷的变化趋势相似^[23]。为了兼顾吸附性能与经济效益, 本研究在模拟废液初始 pH 对磷吸附效果、动力学过程和等温吸附过程实验中, 均选取 0.1 g 作为吸附剂投加量。

2) 模拟废液初始 pH 对磷吸附效果的影响。溶液 pH 通过影响溶液中阳离子存在形态及吸附剂表面电荷从而影响吸附量的变化^[19]。在本研究中, 当初始 pH 从 3 上升到 8 时, 4 种镧改性海藻对磷的吸附量随 pH 的升高呈现不同的变化趋势 (图 5)。其中, La-LJ 和 La-RP 对磷的吸附量随着初始 pH 的升高而呈现下降的趋势 ($P<0.05$)。这 2 种材料对磷的吸附量随 pH 增加的变化趋势与 MgO 负载的生物炭对废水中磷吸附的变化趋势相似^[4]。这可能是由于 pH 的升高使吸附剂表面的 OH 增多, 形成带负电荷的反离子层, 导致吸附剂与磷酸盐之间的静电排斥力增大, 因而吸附阻力也增大造成的^[24]。La-UL 和 La-EP 对磷的吸附量则随 pH 的升高呈现上升的趋势, 且 2 种吸附剂在不同的 pH 条件下差异显著 ($P<0.05$)。这可能是由于废



注: 不同的正体字母标注表明同一 pH 条件下不同材料的显著性差异 ($P<0.05$); 不同的斜体字母标注表明同一材料在不同 pH 条件下差异性显著 ($P<0.05$)。

图 5 4 种镧改性海藻在不同 pH 条件下对模拟废水中磷吸附量的影响

Fig. 5 Effects of pH on adsorption capacities and rates of phosphorous in simulation wastewater with the four types of La-seaweeds

液 pH 的升高使负载在海藻表面的镧与水中的羟基结合形成镧羟基化合物, 而镧氢氧化物能络合磷酸根离子, 从而吸附去除水中的磷。当 pH 为 3 时, 4 种镧改性海藻间吸附量差异显著 ($P < 0.05$), La-LJ 和 La-RP 对磷的吸附量达到了最大, 分别为 $7.18 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 和 $7.33 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 。当 pH 为 8 时, 4 种镧改性海藻对磷的吸附量差异显著 ($P < 0.05$), La-UL 和 La-EP 对磷的吸附量达到最大, 分别为 $8.06 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 和 $8.86 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 。镧改性的 4 种海藻在 pH 升高时, 呈现 2 种不同变化趋势的原因可能是镧的负载形式不同。LJ 和 RP 中镧可能负载在内部, pH 的影响主要由表面羟基的静电作用所决定^[25]; UL 和 EP 中镧可能负载在表面, pH 的影响主要由镧氢氧化物的络合作用所决定。因此, La-LJ 和 La-RP 与磷酸盐的反应机制可能由表面的配体交换或离子交换引起, 而 La-UL 和 La-EP 与磷酸盐的反应机制可能由内部的复合反应引起。

3) 动力学吸附过程。吸附时间也是影响废水中磷吸附量的因素之一^[26]。当时间从 30 min 增加至 560 min 时, 4 种镧改性海藻对磷的吸附量不断增加并呈现趋于稳定的趋势 (图 6(a))。这是因为在反应初期, 镧改性的海藻提供了大量吸附位点, 磷酸根离子快速迁移至吸附剂表面, 但随着吸附位点的减少, 反应速率逐渐减慢直至达到平衡^[4]。其中 La-UL 相较于其他 3 种镧改性海藻, 随着吸附时间的增加, 其吸附量的增加趋势更加明显。这一现象表明, La-UL 相较于 La-EP、La-RP 和 La-LJ 3 种材料, 其对废水中的磷酸根具有更高的亲和能力。

本研究采用准二级动力学模型 (图 6(b))、粒子内扩散模型 (图 6(c)) 和叶诺维奇模型进行拟合。表 1 和表 2 给出了准二级动力学模型、叶诺维奇模型和粒子内扩散模型的部分参数。准二级动力学模型假设吸附体系为单层吸附体系, 能更好地描述吸附反应的全过程, 如液膜扩散、表面吸附和内扩散等^[27]。由表 1 可知, 准二级动力学模型的可决系数较高 (R^2 均为 0.99 以上), 表明准二级动力学模型能很好地描述 4 种镧改性的海藻对废水中磷的吸附过程。这也表明, 4 种镧改性海藻对磷的吸附速率受化学吸附机理控制, 而不是受溶液内的扩散过程所控制^[28]。准二级动力学模型表明该吸附过程涉及到吸附剂与吸附物质之间的电子共用和电子转移^[29]。通过准二级动力学模型的吸附速率常数, 4 种镧改性的海藻 k_2 为 $0.10 \sim 0.12 \text{ g} \cdot (\text{mg} \cdot \text{min})^{-1}$, 远高于镧和铈改性的沸石 (k_2 分别为 $0.0369 \text{ g} \cdot (\text{mg} \cdot \text{min})^{-1}$ 和 $0.0040 \text{ g} \cdot (\text{mg} \cdot \text{min})^{-1}$)^[30]。

叶诺维奇模型也能较好地拟合本研究的吸附过程。该模型用来描述化学吸附过程, 且假设实际的固体表面能量分布不均匀^[11]。比较由叶诺维奇模型获得的吸附速率常数 (表 1), La-EP 的吸附速率常数 (1.10) 大于其他 3 种镧改性海藻 (La-RP 0.65、La-LJ 0.56、La-UL 0.47)。因此, La-EP 比其他 3 种镧改性海藻能更有效地吸附废水中的磷。

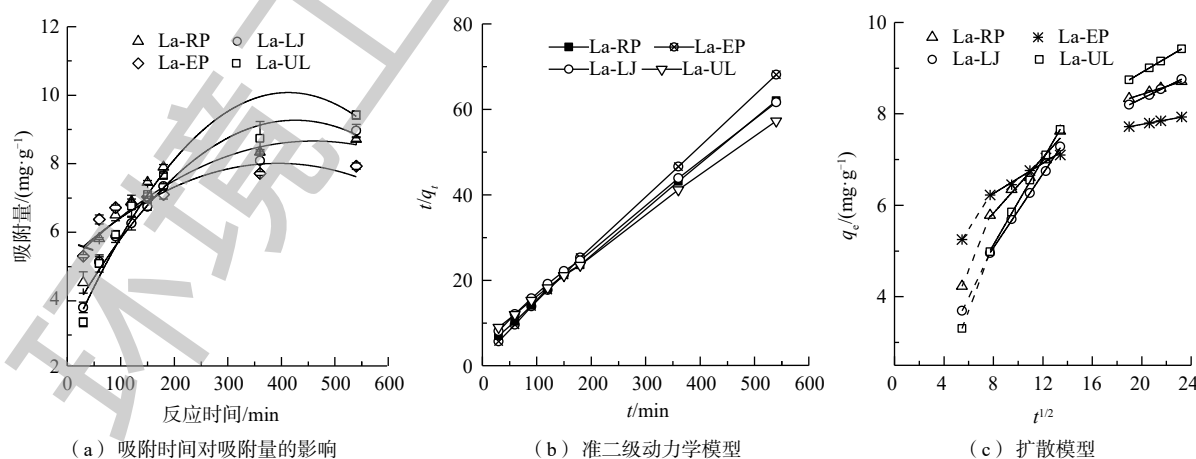


图 6 4 种镧改性海藻对模拟废水中磷的吸附动力学

Fig. 6 Adsorption kinetic models of phosphorous in simulation wastewater with the four types of La-seaweeds

由图 6(c) 可以看出, 4 种镧改性的海藻对磷的吸附过程可拟合为 3 个阶段。每一阶段都可通过拟合直线斜率的变化来确定。曲线的斜率表征了粒子内扩散的速率参数, 而截距与边界的厚度成正比。第 1 阶段在开始前 30 min 内, 直线斜率最大 (表 2), 吸附量随时间的增长快速增加, 吸附开始时, 反应主要由膜扩散控制, 且由于外表面存在大量的有效吸附位点, 膜扩散速率很快。在此过程中, 磷酸盐从溶液中扩散到镧改性的海藻周围的边界层, 吸附剂与磷酸盐之间主要以静电吸引的方式进行吸附^[27]。第 2 阶段为 60~180 min, 直线斜率减小, 此时磷酸盐穿过边界层到达吸附剂的内表面, 颗粒内扩散为速率限制步骤。第 3 阶段为 360~540 min, 直线斜率最小, 在此阶段中, 吸附物质与吸附位点相互作用, 逐渐达到吸附平衡。4 种材料的拟合直线均没有经过原点, 表明该吸附过程不仅仅由粒子间的扩散过程控制, 还由膜扩散过程控制^[26]。此现象与 $\text{La}(\text{OH})_3$ 改性蛭石吸附磷的动力学研究结果^[28] 相似。

4) 等温吸附过程。为探究 4 种镧改性干化海藻粉末对磷吸附去除的可能性及最大吸附量, 采用了 Freundlich 模型和 Langmuir 模型模拟实验数据 (图 7)。由表 3 可知, 通过比较 2 种模型的 R^2 , 4 种镧改性的海藻对磷的吸附过程用 Freundlich 模型拟合比用 Langmuir 模型拟合效果更好。这表明在实验磷酸根初始浓度为 20~100 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, 4 种镧改性的海藻对磷的吸附过程是一种非均相吸附, 并且可以存在多层吸附^[28]。由 Langmuir 模型可知, La-LJ、La-UL、La-RP 和 La-EP 的最大吸附量分别为 10.80、8.94、11.25 和 9.90 $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$, 是未改性前 (LJ 0.449 $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ 、UL 0.237 $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ 、RP 0.169 $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ 和 EP 0.387 $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$) 的 24~66 倍。相比于镧负载的多孔陶粒^[29]、镧和铈改性的沸石^[30] 等, 镧改性的海藻具有良好的吸附效果。在 Freundlich 拟合方程中, 参数 $1/n$ 表示吸附剂吸附性能的强弱, $1/n$ 越大, 表明吸附性能越强, 一般认为 $1/n$ 为 0.1~0.5 时吸附容易进行^[31]。在本研究中, 4 种吸附剂的 $1/n$ 值均小于 0.5, 表明镧改性的 4 种海藻对磷的吸附过程均很容易进行 (表 3)。而且 La-RP 和 La-EP 的 $1/n$ 值均远小于 La-LJ 和 La-UL, 表明前两者对磷的吸附性能更好。

表 1 4 种镧改性海藻对模拟废水中磷吸附的准二级动力学模型和叶诺维奇模型相关参数
Table 1 Parameters of pseudo-second order and Elovich models for phosphorus adsorption in simulation wastewater with the four types of La-seaweeds

吸附剂	准二级动力学模型			叶诺维奇模型		
	k_2	q_e	R^2	α_s	β_s	R^2
La-LJ	0.10	9.63	0.999	0.56	0.56	0.991
La-UL	0.10	10.48	0.999	0.47	0.47	0.990
La-EP	0.12	8.22	0.999	1.10	1.10	0.977
La-RP	0.11	9.34	0.999	0.65	0.65	0.974

表 2 4 种镧改性海藻对模拟废水中磷吸附的粒子内扩散模型相关参数
Table 2 Parameters of intra-particle diffusion model for phosphorous in simulation wastewater with the four types of La-seaweeds

吸附剂	第1阶段			第2阶段			第3阶段		
	k_{p1}	C_1	R^2	k_{p2}	C_2	R^2	k_{p3}	C_3	R^2
La-LJ	0.56	0.65	1	0.40	1.83	0.999	0.13	5.71	0.999
La-UL	0.74	-0.74	1	0.47	1.39	0.999	0.16	5.71	0.999
La-EP	0.43	2.90	1	0.17	4.93	0.973	0.05	6.78	0.999
La-RP	0.68	0.48	1	0.30	3.39	0.959	0.09	6.68	0.999

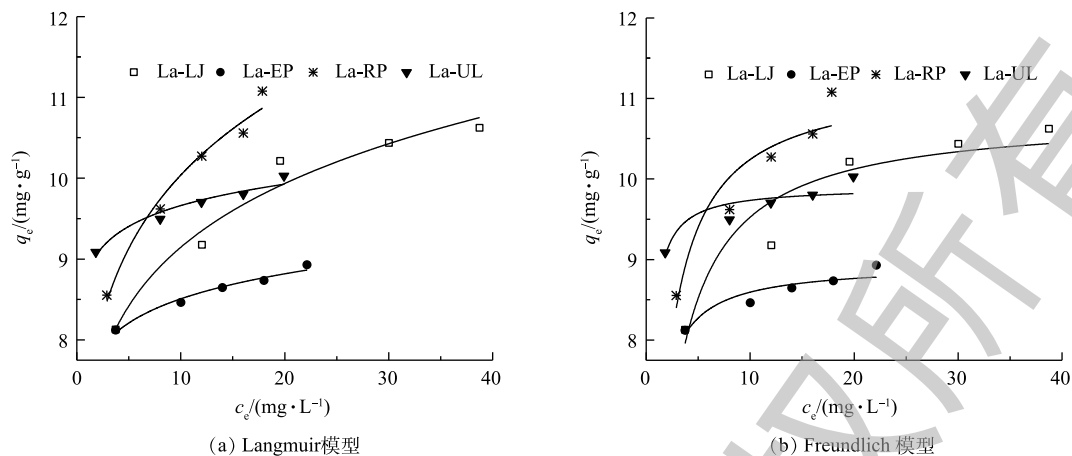


图 7 4 种镧改性海藻对模拟废水中磷的等温吸附模型拟合曲线

Fig. 7 Isothermal parameters adsorption models of phosphorous in simulation wastewater with the four types of La-seaweeds

表 3 4 种镧改性海藻对模拟废水中磷的等温吸附模型

Table 3 Isothermal adsorption model parameters for phosphorous in simulation wastewater with the four types of La-seaweeds

材料	Langmuir			Freundlich		
	$q_m/(\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	k_a	R^2	k_f	$1/n$	R^2
La-LJ	10.80	0.75	0.89	6.95	0.12	0.96
La-EP	8.94	2.48	0.85	7.56	0.05	0.97
La-RP	11.25	1.02	0.87	7.33	0.14	0.97
La-UL	9.90	5.78	0.77	8.83	0.04	0.94

2.3 改性海藻在养猪废水中对磷的去除性能

本研究采用养猪废水对比研究 4 种海藻用镧改性前后对磷吸附的实际效果 (图 8)。未改性前, LJ、UL、RP 和 EP 对养猪废水中磷的去除率分别为 5.34%、2.81%、2.01% 和 4.60%, 而经镧改性后, La-LJ、La-UL、La-EP 和 La-RP 对磷的去除率分别达到 85.54%、94.11%、92.88% 和 85.81%, 这表明 4 种镧改性后的海藻在组成复杂的养猪废水中具有较强的抗干扰能力。其中 UL 未改性前对磷的去除率较小, 但 La-UL 对养猪废水中磷的吸附率在 4 种改性海藻中达到了最高。但是, LJ 作为未改性前 4 种海藻中对磷去除率最高的材料, 经镧改性后, 在养猪废水中对磷的去除率却最低。吸附后废水中剩余磷含量均小于 $2.5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 可达到《畜禽养殖业污染物排放标准》(GB 18596-2001)。因此, 镧改性的 4 种海藻在废水除磷的应用中具有潜力。此外, 本研究采用的镧改性海藻成本相对较低, 经吸附后的材料可直接用作肥料, 更具有经济价值。

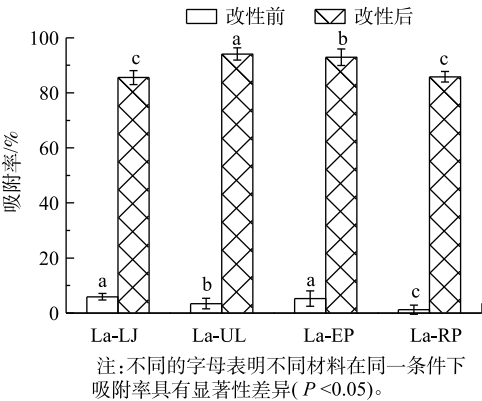


图 8 4 种未改性海藻和镧改性海藻对实际废水中磷的吸附率

Fig. 8 Adsorption rates of phosphorous in swine wastewater with the four types of La-seaweeds

3 结论

1) 镧负载改性的海藻干化粉末对磷的吸附去除能力显著提高, La-LJ 的吸附效果最好, 最大吸附量可达 $10.85 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 。

2) 当吸附剂用量为 0.25 g 时, 4 种镧改性海藻对模拟废水中磷的吸附率均达到 90% 以上。当 pH 为 3 时, La-LJ 和 La-RP 对磷的吸附量最大, 分别为 $7.18 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 和 $7.33 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$; 当 pH 为 8 时, La-UL 和 La-EP 对磷的吸附量最大, 分别为 $8.06 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 和 $8.86 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 。

3) 用准二级动力学模型和 Freundlich 吸附等温线模型能更好地拟合 4 种镧改性海藻粉末对磷的动力学吸附过程和等温吸附过程。

4) 4 种海藻经镧改性后对养猪废水中磷的去除率明显提高, 能达到 85.54% 以上, 可实现磷达标排放。

参考文献

- [1] ZHANG X, GUO L, HUANG H, et al. Removal of phosphorus by the core-shell bio-ceramic/Zn-layered double hydroxides (LDHs) composites for municipal wastewater treatment in constructed rapid infiltration system[J]. *Water Research*, 2016, 96: 280-291.
- [2] LI J, DAVIS A P. A unified look at phosphorus treatment using bioretention[J]. *Water Research*, 2016, 90: 141-155.
- [3] LIU T, CHEN X, WANG X, et al. Highly effective wastewater phosphorus removal by phosphorus accumulating organism combined with magnetic sorbent $\text{MFC@La}(\text{OH})_3$ [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2018, 335: 443-449.
- [4] LI R, WANG J J, ZHOU B, et al. Simultaneous capture removal of phosphate, ammonium and organic substances by MgO impregnated biochar and its potential use in swine wastewater treatment[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2017, 147: 96-107.
- [5] CHU Y, LI M, LIU J, et al. Molecular insights into the mechanism and the efficiency-structure relationship of phosphorus removal by coagulation[J]. *Water Research*, 2018, 147: 195-203.
- [6] HUGGINS T M, HAEGER A, BIFFINGER J C, et al. Granular biochar compared with activated carbon for wastewater treatment and resource recovery[J]. *Water Research*, 2016, 94: 225-232.
- [7] YIN H, YUN Y, ZHANG Y, et al. Phosphate removal from wastewaters by a naturally occurring, calcium-rich sepiolite[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2011, 198: 362-369.
- [8] WAN C, DING S, ZHANG C, et al. Simultaneous recovery of nitrogen and phosphorus from sludge fermentation liquid by zeolite adsorption: Mechanism and application[J]. *Separation and Purification Technology*, 2017, 180: 1-12.
- [9] JIANG Y, LI A, DENG H, et al. Characteristics of nitrogen and phosphorus adsorption by Mg-loaded biochar from different feedstocks[J]. *Bioresource Technology*, 2019, 276: 183-189.
- [10] VIEIRA B R C, PINTOR A M A, BOAVENTURA R A R, et al. Arsenic removal from water using iron-coated seaweeds[J]. *Journal of Environmental Management*, 2017, 192: 224-233.
- [11] RATHOD M, MODY K, BASHA S. Efficient removal of phosphate from aqueous solutions by red seaweed, *Kappaphycus*

- alvarezii*[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2014, 84: 484-493.
- [12] PANDIMURUGAN R, THAMBIDURAI S. Synthesis of seaweed-ZnO-PANI hybrid composite for adsorption of methylene blue dye[J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2016, 4(1): 1332-1347.
- [13] HASSELSTRÖM L, VISCH W, GRÖNDAHL F, et al. The impact of seaweed cultivation on ecosystem services: A case study from the west coast of Sweden[J]. *Marine Pollution Bulletin*, 2018, 133: 53-64.
- [14] FU H, YANG Y, ZHU R, et al. Superior adsorption of phosphate by ferrihydrite-coated and lanthanum-decorated magnetite[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2018, 530: 704-713.
- [15] DONG S, WANG Y, ZHAO Y, et al. $\text{La}^{3+}/\text{La}(\text{OH})_3$ loaded magnetic cationic hydrogel composites for phosphate removal: Effect of lanthanum species and mechanistic study[J]. *Water Research*, 2017, 126: 433-441.
- [16] DING S, SUN Q, CHEN X, et al. Synergistic adsorption of phosphorus by iron in lanthanum modified bentonite (Phoslock®): New insight into sediment phosphorus immobilization[J]. *Water Research*, 2018, 134: 32-43.
- [17] XIE J, WANG Z, FANG D, et al. Green synthesis of a novel hybrid sorbent of zeolite/lanthanum hydroxide and its application in the removal and recovery of phosphate from water[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2014, 423: 13-19.
- [18] 刘志超, 史晓燕, 李艳根, 等. 镧改性粉煤灰及其脱氮除磷效果研究[J]. *化工新型材料*, 2018, 46(2): 205-208.
- [19] 刘香玉, 孙娟, 赵朝成, 等. CTAB改性膨润土制备及其对海洋溢油的吸附性能[J]. *环境工程学报*, 2019, 13(1): 68-78.
- [20] 张亚峰, 安路阳, 尚书, 等. 废玻璃/铝渣人工沸石对水中 Ca^{2+} 的吸附[J]. *环境工程学报*, 2019, 13(1): 49-61.
- [21] NOVAIS S V, ZENERO M D O, TRONTO J, et al. Poultry manure and sugarcane straw biochars modified with MgCl_2 for phosphorus adsorption[J]. *Journal of Environmental Management*, 2018, 214: 36-44.
- [22] 胡家朋, 吴代赦, 刘瑞来, 等. 羟基镧改性树脂的制备及其对氟离子的吸附[J]. *安全与环境学报*, 2016, 16(5): 237-241.
- [23] ZHOU A, ZHU C, CHEN W, et al. Phosphorus recovery from water by lanthanum hydroxide embedded interpenetrating network poly (vinyl alcohol)/sodium alginate hydrogel beads[J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2018, 554: 237-244.
- [24] 林丽丹, 王哲, 顾伟, 等. 沸石/水合氧化锆吸附水中的磷[J]. *环境工程学报*, 2017, 11(2): 702-708.
- [25] 杨金梅, 吕建波, 李莞璐, 等. 壳聚糖载纳米羟基氧化铁对水中磷的吸附[J]. *环境工程学报*, 2018, 12(5): 1286-1294.
- [26] LI Y, SONG S, XIA L, et al. Enhanced $\text{Pb}(\text{II})$ removal by algal-based biosorbent cultivated in high-phosphorus cultures[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2019, 361: 167-179.
- [27] LUO H, ZENG X, LIAO P, et al. Phosphorus removal and recovery from water with macroporous bead adsorbent constituted of alginate- Zr^{4+} and PNIPAM-interpenetrated networks[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2019, 126: 1133-1144.
- [28] HUANG W, LI D, LIU Z, et al. Kinetics, isotherm, thermodynamic, and adsorption mechanism studies of $\text{La}(\text{OH})_3$ -modified

exfoliated vermiculites as highly efficient phosphate adsorbents[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2014, 236: 191-201.

[29] 石稳民, 付有为, 许智, 等. 铜负载多孔陶粒用于低浓度含磷废水的处理[J]. *环境科学与技术*, 2018, 41(11): 110-114.

[30] 崔有为, 李杰, 杜兆富. 铜、铈改性沸石对污水除磷性能和机制的比较研究[J]. *中国稀土学报*, 2016, 34(4): 460-468.

[31] 施川, 张盼月, 郭建斌, 等. 污泥生物炭的磷吸附特性[J]. *环境工程学报*, 2016, 10(12): 7202-7208.

(本文编辑: 杨晓芳, 郑晓梅, 张利田)

Phosphorus removal from aquaculture wastewater by four types of lanthanum-modified seaweeds powder

YANG Shurun, ZHANG Shirong*, FENG Can, WANG Guiyin, ZHONG Qinmei, PAN Xiaomei

College of Environmental Sciences, Sichuan Agricultural University, Chengdu 611130, China

*Corresponding author, E-mail: rsz01@163.com

Abstract In order to solve the problem that a large amount of sediments occurrence when the mineral materials were used to remove phosphorus and to fulfill the phosphorus resource utilization, the adsorption characteristics of phosphorus in simulated wastewater and swine wastewater were studied with lanthanum-modified *Laminaria japonica* (La-LJ), *Ulva lactuca* (La-UL), *Rhodomenia palmata* (La-RP) and *Enteromorpha prolifera* (La-EP). In simulated water, the adsorption capacities of four lanthanum-modified seaweeds decreased exponentially with the increase of dosage. With the increase of initial pH, the adsorption capacities of La-EP and La-UL increased, while the adsorption capacities of La-LJ and La-RP decreased. The kinetic processes and isothermal adsorption could be better fitted by the pseudo-second order kinetic model and Freundlich adsorption isotherm model, respectively. The maximum adsorption capacities of the four types of lanthanum-modified seaweeds were among 8.94~11.25 mg·g⁻¹. Compared with pre-modification seaweeds, the adsorption capacities of La-LJ, La-UL, La-RP and La-EP increased by 24, 38, 66 and 25 times, respectively. Moreover, the phosphorus concentrations in the swine wastewater after adsorption were reduced to 2.5 mg·L⁻¹, which could meet the corresponding discharge standard in China. Therefore, four types of lanthanum-modified seaweeds could be feasible to remove phosphorus from swine wastewater.

Keywords water treatment; phosphorus removal; adsorption; seaweeds; lanthanum modification